

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 10 日 (10.05.2001)

PCT

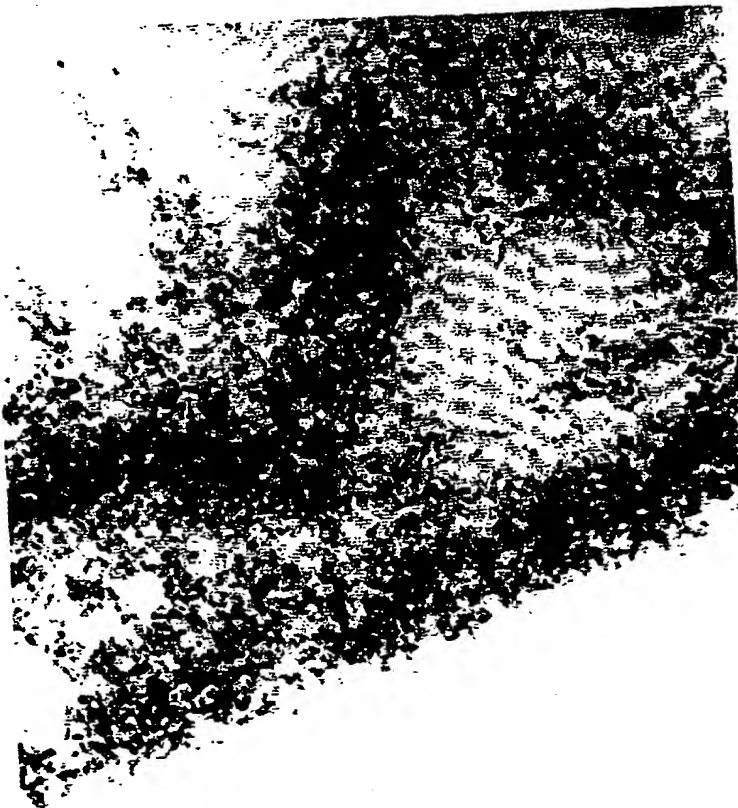
(10) 国際公開番号
WO 01/32792 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 201/00, 7/12, 5/24, G02B 1/10, H01B 5/14, H01J 29/28 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友大阪セメント株式会社 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒101-8677 東京都千代田区神田美土代町1番地 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07379 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井澤 一 (IZAWA, Hajime) [JP/JP]. 山本祐嗣 (YAMAMOTO, Yuji) [JP/JP]. 田中伸一 (TANAKA, Shinichi) [JP/JP]. 若林淳美 (WAKABAYASHI, Atsumi) [JP/JP]. 元木徹 (MOTOKI, Toru) [JP/JP]. 堀越秀紀 (HORIKOSHI, Hideki) [JP/JP]; 〒274-8601 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社 新材料事業部内 Chiba (JP).
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 23 日 (23.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/310172
1999 年 10 月 29 日 (29.10.1999) JP

[続葉有]

(54) Title: COATING MATERIAL FOR FORMING TRANSPARENT AND CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電性膜形成用塗料及び透明導電性膜



(57) Abstract: A coating material for forming a transparent and conductive film, characterized as comprising a fine conductive oxide powder having a primary particle diameter of 100 nm or less, a low boiling point solvent in which the fine conductive oxide powder is easy to disperse, a high boiling point solvent in which the fine conductive oxide powder is hard to disperse, and a binder; and a transparent and conductive film having a transparent and conductive layer formed by using the coating material for forming a transparent and conductive film. The coating material allows the formation of a film excellent in both transparency and electrical conductivity on the surface of a transparent material. The above coating material provides a coating material for forming a transparent and conductive film useful for coating the surface of a transparent article which needs antistatic property or electromagnetic wave shielding characteristic, such as a display face and a cover of a display device, window glass, show window glass,

[続葉有]

WO 01/32792 A1



(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP). 添付公開 類: 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

a cover of a measuring instrument, a floor or wall of a clean room or a packaging article for semi-conductors.

(57) 要約:

本発明の透明導電性膜形成用塗料は、1次粒子径が100nm以下の導電性酸化物微粉末と、該導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを少なくとも含有することを特徴とする。このような構成の透明導電性膜形成用塗料を用いることにより、透明材料表面上に、透明性と導電性に優れた透明導電性膜を形成することができる。本発明は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドガラス、計器のカバー材料、クリーンルームの床材・壁材、および半導体の包装材料等のように、静電気帯電防止効果や電磁波遮蔽効果を必要とする透明材料表面の塗装に有用な透明導電性膜形成用塗料、および、この塗料を透明な皮膜に塗布して得られる透明導電性膜を提供する。

明細書

透明導電性膜形成用塗料及び透明導電性膜

技術分野

本発明は、透明導電性膜形成用塗料及び透明導電性膜に関するものである。さらに詳しく述べるならば、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドガラス、計器のカバー材料、クリーンルームの床材・壁材、および半導体の包装材料等のように、静電気帯電防止効果や電磁波遮蔽効果を必要とする透明材料表面の塗装に有用な透明導電性膜形成用塗料、および、この塗料を透明な皮膜に塗布して得られる透明導電性膜に関するものである。

本出願は、日本国への特許出願（特願平 1 1 - 3 1 0 1 7 2 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

背景技術

一般に、C R T 表示装置の画像表示部に用いられるガラス基材、クリーンルームの床材や壁材に用いられるプラスチック基材などの透明基材は、静電気障害を防止するために帯電防止処理を必要としている。特に、C R T 表示装置の画像表示部、液晶の画像表示部、計器のカバー材料等の光学部材の表面に形成される、帯電防止処理用の導電性膜には、光学部材の色調を失うことなく帯電防止機能を付与するために、全光線透過率 8 0 % 以上、ヘーズ値 5 % 以下の高い透明性と、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の導電性が必要とされている。

帯電防止処理の方法の一つとして、ガラス等の透明基材の表面に、導電性を有する透明な被膜を形成する方法がある。このような透明導電性膜を形成する材料としては、1 次粒子径が 1 ~ 1 0 0 n m のアンチモンドープ酸化錫微粉末とバインダーと分散媒とを含む透明導電性膜形成用塗料が用いられている。

この従来の方法によれば、導電性を有する被膜を安定して形成することができる。しかしながら、従来の方法では、全光線透過率 8 0 % 以上、ヘーズ値 5 % 以

下の、優れた透明性を有する被膜を形成することが困難であった。特に、従来の方法により形成される透明導電性膜は、前記光学部材の表面に形成する帯電防止処理用の導電性膜として、十分な透明性を有していないものであった。

本発明は、前記問題点を解決し、透明材料表面上に、透明性に優れ、しかも少量の導電性成分の添加にも拘わらず従来の透明導電性膜の導電性と同等若しくは同等以上の導電性を有する透明導電性膜を形成するのに有用な透明導電性膜形成用塗料、および該透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された透明導電性膜を提供することを目的とする。

発明の開示

前記課題を解決するため、本発明の請求項 1 に係る透明導電性膜形成用塗料は、1 次粒子径が 100 nm 以下の導電性酸化物微粉末と、前記導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを少なくとも含有することを特徴とする。

また、請求項 2 に係る透明導電性膜形成用塗料において、前記導電性酸化物微粉末は、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかであることを特徴とする。

さらに、請求項 3 に係る透明導電性膜形成用塗料において、前記導電性酸化物微粉末は、1 次粒子径が 1～10 nm、2 次粒子径が 20～150 nm であることを特徴とする。

また、本発明の請求項 4 に係る透明導電性膜は、前記の透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された、網目状開口部を有する透明導電層を少なくとも 1 層有することを特徴とする。

また、請求項 5 に係る透明導電性膜において、前記透明導電性膜が、全光線透過率 80 % 以上、ヘーズ値 5 % 以下の高い透明性と、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の高い導電性を有するものであることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明における透明導電性膜を拡大して示す TEM 写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施の形態を掲げ、本発明を更に詳述する。なお、この実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるためのものであり、特に指定がない限り、発明の内容を限定するものではない。

「透明導電性膜形成用塗料」

この実施の形態の透明導電性膜形成用塗料は、1次粒子径が100nm以下の導電性酸化物微粉末と、前記導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、前記2種類の溶媒に溶解したバインダーとを少なくとも含有してなる。

「易分散性」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも導電性酸化物微粉末が分散しやすい溶媒を意味し、「難分散性」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも導電性酸化物微粉末が分散しにくい溶媒を意味する。

また、「低沸点」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも沸点が低い溶媒を意味し、「高沸点」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも沸点が高い溶媒を意味する。そして、「低沸点」溶媒と、「高沸点」溶媒とは、沸点の温度差が30℃以上であることが好ましい。

導電性酸化物微粉末としては、1次粒子径が100nm以下であって、透明性と導電性に優れる酸化物微粉末であれば特に制限されるものではないが、例えば、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫（以下、ATOと略記する）微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかが好適に用いられ、その中でも、透明性、導電性に優れるという理由から、特に、ATO微粉末が好適に用いられる。

また、導電性酸化物微粉末は、1次粒子径が1～10nm、2次粒子径が20～150nmであることが好ましい。1次粒子径、2次粒子径がこの範囲内の導電性酸化物微粉末を用いると、導電性、透明性が共に優れた透明導電性膜が容易

に形成されやすい。

即ち、一次粒子径が1 nm未満であると、1次粒子同士の接触点の数が増えるため接触抵抗が大きくなり、その結果、導電性が低下し、かつ粒子が凝集しやすくなって、塗料中において上記範囲内の2次粒子を形成することができない。また、一次粒子径が10 nm以上であると、得られる導電性膜の透明性が低下して、全光線透過率80%以上、ヘーズ値5%以下の透明性を得ることは難しくなる。

導電性酸化物微粉末は、各種の表面処理、例えば親水性化処理、非親水性化処理が施されたものであってもよく、この表面の処理状況に応じて、以下に詳述するように、用いる溶媒の組み合わせを適宜選択する必要がある。

「導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒」の具体例は、用いる導電性酸化物微粉末の表面状態により、相違する。

即ち、用いる導電性酸化物微粉末が親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒として、例えば、水（沸点100℃）、メタノール（沸点65℃）、エタノール（沸点78℃）、2-プロパノール（沸点82℃）、1-プロパノール（沸点97℃）等を例示することができる。

また、用いる導電性酸化物微粉末が非親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒として、例えば、アセトン（沸点56℃）、メチルエチルケトン（沸点80℃）、メチルイソブチルケトン（沸点116℃）、ジエチルケトン（沸点102℃）、テトラヒドロフラン（沸点66℃）、ギ酸メチル（沸点32℃）、ギ酸エチル（沸点54℃）、酢酸メチル（沸点58℃）、酢酸エチル（沸点77℃）等を例示することができる。

「導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒」の具体例も、用いる導電性酸化物微粉末の表面状態により、相違する。

即ち、用いる導電性酸化物微粉末が親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒として、例えば、1-エトキシ-2-プロパノール（沸点132℃）、1-メトキシ-2-プロパノール（沸点120℃）、2-メトキシエチルアセタート（沸点145℃）、2-エトキシエチルアセタート（沸点156℃）、2-ブトキシエチルアセタート（沸点191℃）、テトラヒドロフル

フリルアルコール（沸点178℃）、炭酸プロピレン（沸点242℃）、N、N-ジメチルホルムアミド（沸点153℃）、N-メチルホルムアミド（沸点180℃）、N-メチルピロリドン（沸点202℃）、2-エトキシエタノール（沸点136℃）、2-ブトキシエタノール（沸点170℃）等を例示することができる。

また、用いる導電性酸化物微粉末が非親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒として、例えば、トルエン（沸点110℃）、キシレン（沸点138～144℃）、エチルベンゼン（沸点136℃）、イソホロン（沸点215℃）、シクロヘキサノン（沸点156℃）、2-エトキシエタノール（沸点136℃）、2-ブトキシエタノール（沸点170℃）等を例示することができる。

少なくとも2種の溶媒に可溶のバインダーとしては、耐久性に優れた被膜を形成し得るものであれば特に制限されるものではなく、例えば、メタクリル樹脂等のアクリル系樹脂、ポリアセチレン系樹脂、メラミン樹脂等のアミノ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アルキッド樹脂等のポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリアミンスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリピロール系樹脂、紫外線硬化樹脂、ジアセチルセルロースおよびトリアセチルセルロース等のセルロース誘導体等を例示することができ、これらのバインダーを1種又は2種以上用いることができる。

透明導電性膜形成用塗料中における各成分の配合割合は、特に制限されるものでないが、例えば、導電性酸化物微粒子が0.6～12重量%、バインダーが1～25重量%、少なくとも2種の溶媒が残部となる配合割合を例示できる。

この配合割合内の透明導電性膜形成用塗料を用いると、表面抵抗値 $9 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下、全光線透過率80%以上、ヘーズ値5%以下の透明導電性膜を容易に得ることができる。特に、導電性酸化物微粉末としてATO微粉末を用いた場

合には、表面抵抗値 $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^{11} \Omega/\square$ 、全光線透過率 85% 以上、ヘーズ値 0.5% 以下の透明導電性膜を容易に得ることができる。

また、少なくとも 2 種の溶媒のうち、「導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒」と「導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒」との配合割合は、重量比で 95 : 5 ~ 60 : 40 であることが、塗料中において導電性酸化物微粉末が粒子径 20 ~ 150 nm の 2 次粒子を形成しやすく、導電性、透明性が共に優れる他、塗料の分散安定性、易塗工性に優れる等の理由により好適である。

そして、この実施の形態に係る透明導電性膜形成用塗料は、導電性酸化物微粉末と、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒と、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダー、その他必要に応じて、分散剤、粘度調整剤、表面改質剤等の添加剤を添加・混合し、適宜公知の方法にて塗料化することにより製造される。

この際、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒と、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒の他に、第 3 の溶媒を適宜添加しても支障はない。

「透明導電性膜」

前記の透明導電性膜形成用塗料を、ガラスやプラスチックなどの基材表面に塗布し、乾燥し、硬化させて、基材表面に皮膜を形成することにより、網目状開口部を有する透明導電性膜を得ることができる。

ここに、基材の表面に透明導電性膜形成用塗料を塗布するには、公知の方法が使用でき、例えばスピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、バーコーティング、グラビアコーティングなどが挙げられる。乾燥温度は特に制限されず、用いる溶媒が揮発する温度であればよい。

透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された透明導電性膜が優れた透明性、導電性を共に備える理由は必ずしも明確ではないが、次のように考えられる。即ち、透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された塗布膜を乾燥させると、まず、導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒の揮発が起こり、その結果、導電性酸化物微粉末の緩やかな網目状の凝集が起こり、この凝集体が網目構造を保持したまま、難分散性高沸点溶媒の揮発が進行するに従って基板上にバインダー成分により固着され、図 1 (TEM 写真、50 万倍) に示されるような網目状の開口部を

有する透明導電性膜が形成される。

その結果、少量の導電性成分にも拘わらず良好な導電性パスが形成され、しかも網目状の開口部により良好な透明性が達成される。

実施例

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。

(試験例)

導電性酸化物微粉末として、一次粒子径が3～8 nmのATO微粉末（非親水性、住友大阪セメント（株）製）0.01 gを、溶剤としてメチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、トルエン5.0 gにそれぞれ分散させた。これらの分散溶媒中におけるATO微粉末の2次粒子径を、レーザ回析法を用いて測定することにより、ATO微粉末の分散性を調べた。その結果を表1に示した。

(実施例1)

導電性酸化物微粉末として試験例に使用したATO微粉末を0.20 g、このATO微粉末の易分散性低沸点溶剤としてメチルエチルケトンを17.00 g、ATO微粉末の難分散性高沸点溶剤としてシクロヘキサノンを2.00 g、バインダーとしてポリエステル樹脂（ユニチカ（株）製、商品名エリテール）0.80 gを混合し、超音波分散機を用いて分散させて実施例1の透明導電性膜形成用塗料を得た。

この透明導電性塗料中でのATO微粉末の2次粒子径をレーザ回析法（大塚電子（株）製、PHOTON CORRELATOR LPA-3000）を用いて測定した。その結果を表2に示した。

この実施例1の透明導電性膜形成用塗料を、バーコータ（#7）によりポリエチレンテレフタレートフィルム上に室温下で塗布し、100℃の温度下で10分間乾燥して、透明導電性膜を形成した。

次いで、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値をそれぞれ次の方法又は装置により測定し、その結果を表2に示した。

全光線透過率：東京電色（株）製、HAZE METER MODEL TC-H3DPK

ヘーズ値 : 同上

表面抵抗値 : 三菱化学(株)製、Loresta I P

また、この透明導電性膜の膜構造を、電子顕微鏡を用いて観察したところ多数の網目状開口部が形成されていた。

(実施例2)

A T O微粉末、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、及びバインダーの配合量を、それぞれ2.40 g、12.00 g、2.00 g、3.60 gとした他は、実施例1に準じて、実施例2の透明導電性膜形成用塗料を得た。

この透明導電性塗料中でのA T O微粉末の2次粒子径を実施例1に準じて測定した。その結果を表2に示した。

この実施例2の透明導電性膜形成用塗料を用い、実施例1に準じて透明導電性膜を形成した。そして、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値を実施例1に準じて測定し、その結果を表2に示した。

また、この透明導電性膜の膜構造を、電子顕微鏡を用いて観察したところ多数の網目状開口部が形成されていた。

(実施例3)

メチルエチルケトン、及びシクロヘキサノンの配合量を、それぞれ13.00 g、6.00 gとした他は、実施例1に準じて、実施例3の透明導電性膜形成用塗料を得た。

この透明導電性塗料中でのA T O微粉末の2次粒子径を実施例1に準じて測定した。その結果を表2に示した。

この実施例3の透明導電性膜形成用塗料を用い、実施例1に準じて透明導電性膜を形成した。そして、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値を実施例1に準じて測定し、その結果を表2に示した。

また、この透明導電性膜の膜構造を、電子顕微鏡を用いて観察したところ多数の網目状開口部が形成されていた。

(比較例1)

溶剤として19.00 gのメチルエチルケトンのみを用いた他は、実施例1に準じて、比較例1の透明導電性膜形成用塗料を得た。この透明導電性塗料中での

A T O 微粉末の 2 次粒子径を実施例 1 に準じて測定した。その結果を表 2 に示した。

この比較例 1 の透明導電性膜形成用塗料を用い、実施例 1 に準じて透明導電性膜を形成した。そして、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値を実施例 1 に準じて測定し、その結果を表 2 に示した。

この透明導電性膜の膜構造を電子顕微鏡を用いて観察したところ、網目状の開口部の形成は認められなかった。

(比較例 2)

溶剤として 19.00 g のシクロヘキサノンのみを用いた他は実施例 1 に準じて比較例 2 としての透明導電性膜形成用塗料の製造を試みたが、A T O の凝集体が生成して沈降し、塗料化することができなかった。

表 1

溶剤名	沸点 (°C)	2 次粒子径 (nm)	A T O の分散性
メチルエチルケトン	79.64	51	良好
ジアセトンアルコール	168.10	40	良好
シクロヘキサノン	155.65	—	不良 (沈降)
トルエン	110.63	—	不良 (沈降)

表 2

	2 次粒子径 (nm)	全光線透過率 (%)	ヘーズ値 (%)	表面抵抗値 (Ω/\square)
実施例 1	113	95.3	0.2	2.7×10^{10} ~ 6.5×10^{10}
実施例 2	133	87.1	0.4	3.8×10^8 ~ 5.7×10^8
実施例 3	130	92.8	0.3	1.1×10^{10} ~ 3.3×10^{10}
比較例 1	98	95.5	0.2	8.8×10^{12} ~ 22×10^{12}
比較例 2	—	—	—	—

(注) 実施例 1 ~ 3 にあっては、塗料中にバインダーが含有されているため、2 次粒子径が試験例における 2 次粒子径よりも大きくなっている。

産業上の利用可能性

本発明の請求項 1 に係る透明導電性膜形成用塗料では、1 次粒子径が 100 nm 以下の導電性酸化物微粉末と、前記導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを、少なくとも含有したことにより、少ない導電性成分の添加にも拘わらず優れた導電性を有し、しかも透明性にも優れた透明導電性膜を形成し得る透明導電性膜形成用塗料を得ることができる。

請求項 2 に係る透明導電性膜形成用塗料では、前記導電性酸化物微粉末が、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかであるから、優れた透明性および導電性を付与することができる。

請求項 3 に係る透明導電性膜形成用塗料では、前記導電性酸化物微粉末が、1 次粒子径が 1 ~ 10 nm、2 次粒子径が 20 ~ 150 nm であるから、透明性および導電性がともに優れた膜を得ることができる。

また、請求項 4 に係る透明導電性膜は、請求項 1 記載の透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された網目状開口部を有する透明導電層を少なくとも 1 層有することにより、少量の導電性成分であるにもかかわらず良好な導電性パスが形成され、網目状開口部により良好な透明性を得ることができる。

これにより、請求項 1 記載の透明導電性膜形成用塗料を、ガラス、プラスチック等の基材表面に塗布し、乾燥後、硬化させて、基材表面に透明導電性膜を形成させると、網目状開口部を有し、例えば全光線透過率 80 % 以上、ヘーズ値 0.5 % 以下の透明性と、表面抵抗値 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の導電性を有する優れた透明導電性膜を得ることができる。

したがって、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドガラス、計器のカバー材料、クリーンルームの床材・壁材、および半導体の包装材料等のように、静電気帯電防止効果や電磁波遮蔽効果を必要とする透明材料表面に有用な透明導電性膜を形成することができ、透明導電性膜の利用範囲を拡大することができる。

請求項 5 に係る透明導電性膜では、全光線透過率 80 % 以上、ヘーズ値 5 % 以下、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下であるから、高い導電性および高い透明性を合わせ持つ膜を得ることができる。

なお、本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。また、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

1. 1次粒子径が100nm以下の導電性酸化物微粉末と、該導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを少なくとも含有することを特徴とする透明導電性膜形成用塗料。
2. 前記導電性酸化物微粉末は、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性膜形成用塗料。
3. 前記導電性酸化物微粉末は、1次粒子径が1～10nm、2次粒子径が20～150nmであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性膜形成用塗料。
4. 請求項1記載の透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された網目状開口部を有する透明導電層を少なくとも1層有することを特徴とする透明導電性膜。
5. 全光線透過率80%以上、ヘーズ値5%以下、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下であることを特徴とする請求項4記載の透明導電性膜。

1/1

図 1





4

4

4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-218604, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99) & WO, 98/45734, A1 & EP, 1022587, A1 & JP, 11-6902, A & JP, 11-153703	1-5
X	JP, 9-221558, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 August, 1997 (26.08.97) (Family: none)	1-5
X	JP, 6-49394, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94) (Family: none)	1-5
X	JP, 5-331386, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93) (Family: none)	1-5
X	US, 5518810, A (Mitsubishi Materials Corporation), 21 May, 1996 (21.05.96) & JP, 7-70481, A & KR, 214428, A	1-5
X	JP, 8-102227, A (Mitsubishi Materials Corporation), 16 April, 1996 (16.04.96) (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2001 (10.01.01)

Date of mailing of the international search report
06 February, 2001 (06.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-143792, A (Mitsubishi Materials Corporation), 04 June, 1996 (04.06.96) (Family: none)	1-5
A	JP, 8-165147, A (Mitsubishi Materials Corporation), 25 June, 1996 (25.06.96) (Family: none)	1-5
A	JP, 7-310033, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 November, 1995 (28.11.95) (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-218604, A (富士写真フイルム株式会社) 10. 8月. 1999 (10. 08. 99) &WO, 98/45734, A1 &EP, 1022587, A1 &JP, 11-6902, A &JP11-153703	1-5
X	JP, 9-221558, A (積水化学工業株式会社) 26. 8月. 1997 (26. 08. 97) (ファミリーなし)	1-5
X	JP, 6-49394, A (積水化学工業株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 01

国際調査報告の発送日

06. 02. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 健司

4V

7915

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-331386, A (積水化学工業株式会社) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) (ファミリーなし)	1 - 5
X	US, 5518810, A (Mitsubishi Materials Corporation) 21. May. 1996 (21. 05. 96) & JP, 7-70481, A & KR, 214428, A	1 - 5
X	JP, 8-102227, A (三菱マテリアル株式会社) 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) (ファミリーなし)	1 - 5
X	JP, 8-143792, A (三菱マテリアル株式会社) 4. 6月. 1996 (04. 06. 96) (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP, 8-165147, A (三菱マテリアル株式会社) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96) (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP, 7-310033, A (積水化学工業株式会社) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95) (ファミリーなし)	1 - 5



(74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP). 添付公開 類: 国際調査報告

(81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

a cover of a measuring instrument, a floor or wall of a clean room or a packaging article for semi-conductors.

(57) 要約:

本発明の透明導電性膜形成用塗料は、1次粒子径が100nm以下の導電性酸化物微粉末と、該導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを少なくとも含有することを特徴とする。このような構成の透明導電性膜形成用塗料を用いることにより、透明材料表面上に、透明性と導電性に優れた透明導電性膜を形成することができる。本発明は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドガラス、計器のカバー材料、クリーンルームの床材・壁材、および半導体の包装材料等のように、静電気帯電防止効果や電磁波遮蔽効果を必要とする透明材料表面の塗装に有用な透明導電性膜形成用塗料、および、この塗料を透明な皮膜に塗布して得られる透明導電性膜を提供する。

明細書

透明導電性膜形成用塗料及び透明導電性膜

技術分野

本発明は、透明導電性膜形成用塗料及び透明導電性膜に関するものである。さらに詳しく述べるならば、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドガラス、計器のカバー材料、クリーンルームの床材・壁材、および半導体の包装材料等のように、静電気帯電防止効果や電磁波遮蔽効果を必要とする透明材料表面の塗装に有用な透明導電性膜形成用塗料、および、この塗料を透明な皮膜に塗布して得られる透明導電性膜に関するものである。

本出願は、日本国への特許出願（特願平 1 1 - 3 1 0 1 7 2 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

背景技術

一般に、C R T 表示装置の画像表示部に用いられるガラス基材、クリーンルームの床材や壁材に用いられるプラスチック基材などの透明基材は、静電気障害を防止するために帯電防止処理を必要としている。特に、C R T 表示装置の画像表示部、液晶の画像表示部、計器のカバー材料等の光学部材の表面に形成される、帯電防止処理用の導電性膜には、光学部材の色調を失うことなく帯電防止機能を付与するために、全光線透過率 8 0 % 以上、ヘーズ値 5 % 以下の高い透明性と、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の導電性が必要とされている。

帯電防止処理の方法の一つとして、ガラス等の透明基材の表面に、導電性を有する透明な被膜を形成する方法がある。このような透明導電性膜を形成する材料としては、1 次粒子径が 1 ~ 1 0 0 nm のアンチモンドープ酸化錫微粉末とバインダーと分散媒とを含む透明導電性膜形成用塗料が用いられている。

この従来の方法によれば、導電性を有する被膜を安定して形成することができる。しかしながら、従来の方法では、全光線透過率 8 0 % 以上、ヘーズ値 5 % 以

下の、優れた透明性を有する被膜を形成することが困難であった。特に、従来の方法により形成される透明導電性膜は、前記光学部材の表面に形成する帯電防止処理用の導電性膜として、十分な透明性を有していないものであった。

本発明は、前記問題点を解決し、透明材料表面上に、透明性に優れ、しかも少量の導電性成分の添加にも拘わらず従来の透明導電性膜の導電性と同等若しくは同等以上の導電性を有する透明導電性膜を形成するのに有用な透明導電性膜形成用塗料、および該透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された透明導電性膜を提供することを目的とする。

発明の開示

前記課題を解決するため、本発明の請求項 1 に係る透明導電性膜形成用塗料は、1 次粒子径が 100 nm 以下の導電性酸化物微粉末と、前記導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを少なくとも含有することを特徴とする。

また、請求項 2 に係る透明導電性膜形成用塗料において、前記導電性酸化物微粉末は、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかであることを特徴とする。

さらに、請求項 3 に係る透明導電性膜形成用塗料において、前記導電性酸化物微粉末は、1 次粒子径が 1 ～ 10 nm、2 次粒子径が 20 ～ 150 nm であることを特徴とする。

また、本発明の請求項 4 に係る透明導電性膜は、前記の透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された、網目状開口部を有する透明導電層を少なくとも 1 層有することを特徴とする。

また、請求項 5 に係る透明導電性膜において、前記透明導電性膜が、全光線透過率 80 % 以上、ヘーズ値 5 % 以下の高い透明性と、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の高い導電性を有するものであることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明における透明導電性膜を拡大して示す TEM 写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施の形態を掲げ、本発明を更に詳述する。なお、この実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるためのものであり、特に指定がない限り、発明の内容を限定するものではない。

「透明導電性膜形成用塗料」

この実施の形態の透明導電性膜形成用塗料は、1次粒子径が100nm以下の導電性酸化物微粉末と、前記導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、前記2種類の溶媒に溶解したバインダーとを少なくとも含有してなる。

「易分散性」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも導電性酸化物微粉末が分散しやすい溶媒を意味し、「難分散性」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも導電性酸化物微粉末が分散しにくい溶媒を意味する。

また、「低沸点」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも沸点が低い溶媒を意味し、「高沸点」溶媒とは、透明導電性膜形成用塗料中に含まれる少なくとも2種類の溶媒のうち、他の溶媒よりも沸点が高い溶媒を意味する。そして、「低沸点」溶媒と、「高沸点」溶媒とは、沸点の温度差が30℃以上であることが好ましい。

導電性酸化物微粉末としては、1次粒子径が100nm以下であって、透明性と導電性に優れる酸化物微粉末であれば特に制限されるものではないが、例えば、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫（以下、ATOと略記する）微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかが好適に用いられ、その中でも、透明性、導電性に優れるという理由から、特に、ATO微粉末が好適に用いられる。

また、導電性酸化物微粉末は、1次粒子径が1～10nm、2次粒子径が20～150nmであることが好ましい。1次粒子径、2次粒子径がこの範囲内の導電性酸化物微粉末を用いると、導電性、透明性が共に優れた透明導電性膜が容易

に形成されやすい。

即ち、一次粒子径が1 nm未満であると、1次粒子同士の接触点の数が増えるため接触抵抗が大きくなり、その結果、導電性が低下し、かつ粒子が凝集しやすくなって、塗料中において上記範囲内の2次粒子を形成することができない。また、一次粒子径が10 nm以上であると、得られる導電性膜の透明性が低下して、全光線透過率80%以上、ヘーズ値5%以下の透明性を得ることは難しくなる。

導電性酸化物微粉末は、各種の表面処理、例えば親水性化処理、非親水性化処理が施されたものであってもよく、この表面の処理状況に応じて、以下に詳述するように、用いる溶媒の組み合わせを適宜選択する必要がある。

「導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒」の具体例は、用いる導電性酸化物微粉末の表面状態により、相違する。

即ち、用いる導電性酸化物微粉末が親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒として、例えば、水（沸点100℃）、メタノール（沸点65℃）、エタノール（沸点78℃）、2-プロパノール（沸点82℃）、1-プロパノール（沸点97℃）等を例示することができる。

また、用いる導電性酸化物微粉末が非親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒として、例えば、アセトン（沸点56℃）、メチルエチルケトン（沸点80℃）、メチルイソブチルケトン（沸点116℃）、ジエチルケトン（沸点102℃）、テトラヒドロフラン（沸点66℃）、ギ酸メチル（沸点32℃）、ギ酸エチル（沸点54℃）、酢酸メチル（沸点58℃）、酢酸エチル（沸点77℃）等を例示することができる。

「導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒」の具体例も、用いる導電性酸化物微粉末の表面状態により、相違する。

即ち、用いる導電性酸化物微粉末が親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒として、例えば、1-エトキシ-2-プロパノール（沸点132℃）、1-メトキシ-2-プロパノール（沸点120℃）、2-メトキシエチルアセタート（沸点145℃）、2-エトキシエチルアセタート（沸点156℃）、2-ブトキシエチルアセタート（沸点191℃）、テトラヒドロフル

フリルアルコール（沸点178℃）、炭酸プロピレン（沸点242℃）、N,N-ジメチルホルムアミド（沸点153℃）、N-メチルホルムアミド（沸点180℃）、N-メチルピロリドン（沸点202℃）、2-エトキシエタノール（沸点136℃）、2-ブトキシエタノール（沸点170℃）等を例示することができる。

また、用いる導電性酸化物微粉末が非親水性の微粉末であるときは、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒として、例えば、トルエン（沸点110℃）、キシレン（沸点138～144℃）、エチルベンゼン（沸点136℃）、イソホロン（沸点215℃）、シクロヘキサノン（沸点156℃）、2-エトキシエタノール（沸点136℃）、2-ブトキシエタノール（沸点170℃）等を例示することができる。

少なくとも2種の溶媒に可溶のバインダーとしては、耐久性に優れた被膜を形成し得るものであれば特に制限されるものではなく、例えば、メタクリル樹脂等のアクリル系樹脂、ポリアセチレン系樹脂、メラミン樹脂等のアミノ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アルキッド樹脂等のポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリアミンスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリピロール系樹脂、紫外線硬化樹脂、ジアセチルセルロースおよびトリアセチルセルロース等のセルロース誘導体等を例示することができ、これらのバインダーを1種又は2種以上用いることができる。

透明導電性膜形成用塗料中における各成分の配合割合は、特に制限されるものでないが、例えば、導電性酸化物微粒子が0.6～12重量%、バインダーが1～25重量%、少なくとも2種の溶媒が残部となる配合割合を例示できる。

この配合割合内の透明導電性膜形成用塗料を用いると、表面抵抗値 $9 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以下、全光線透過率80%以上、ヘーズ値5%以下の透明導電性膜を容易に得ることができる。特に、導電性酸化物微粉末としてATO微粉末を用いた場

合には、表面抵抗値 $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^{11} \Omega/\square$ 、全光線透過率 85% 以上、ヘーズ値 0.5% 以下の透明導電性膜を容易に得ることができる。

また、少なくとも 2 種の溶媒のうち、「導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒」と「導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒」との配合割合は、重量比で 95 : 5 ~ 60 : 40 であることが、塗料中において導電性酸化物微粉末が粒子径 20 ~ 150 nm の 2 次粒子を形成しやすく、導電性、透明性が共に優れる他、塗料の分散安定性、易塗工性に優れる等の理由により好適である。

そして、この実施の形態に係る透明導電性膜形成用塗料は、導電性酸化物微粉末と、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒と、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダー、その他必要に応じて、分散剤、粘度調整剤、表面改質剤等の添加剤を添加・混合し、適宜公知の方法にて塗料化することにより製造される。

この際、導電性微粉末の易分散性低沸点溶媒と、導電性微粉末の難分散性高沸点溶媒の他に、第 3 の溶媒を適宜添加しても支障はない。

「透明導電性膜」

前記の透明導電性膜形成用塗料を、ガラスやプラスチックなどの基材表面に塗布し、乾燥し、硬化させて、基材表面に皮膜を形成することにより、網目状開口部を有する透明導電性膜を得ることができる。

ここに、基材の表面に透明導電性膜形成用塗料を塗布するには、公知の方法が使用でき、例えばスピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、フローコーティング、バーコーティング、グラビアコーティングなどが挙げられる。乾燥温度は特に制限されず、用いる溶媒が揮発する温度であればよい。

透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された透明導電性膜が優れた透明性、導電性を共に備える理由は必ずしも明確ではないが、次のように考えられる。即ち、透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された塗布膜を乾燥させると、まず、導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒の揮発が起こり、その結果、導電性酸化物微粉末の緩やかな網目状の凝集が起こり、この凝集体が網目構造を保持したまま、難分散性高沸点溶媒の揮発が進行するに従って基板上にバインダー成分により固着され、図 1 (TEM 写真、50 万倍) に示されるような網目状の開口部を

有する透明導電性膜が形成される。

その結果、少量の導電性成分にも拘わらず良好な導電性バスが形成され、しかも網目状の開口部により良好な透明性が達成される。

実施例

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。

(試験例)

導電性酸化物微粉末として、一次粒子径が3～8 nmのATO微粉末（非親水性、住友大阪セメント（株）製）0.01 gを、溶剤としてメチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、トルエン5.0 gにそれぞれ分散させた。これらの分散溶媒中におけるATO微粉末の2次粒子径を、レーザ回析法を用いて測定することにより、ATO微粉末の分散性を調べた。その結果を表1に示した。

(実施例1)

導電性酸化物微粉末として試験例に使用したATO微粉末を0.20 g、このATO微粉末の易分散性低沸点溶剤としてメチルエチルケトンを17.00 g、ATO微粉末の難分散性高沸点溶剤としてシクロヘキサノンを2.00 g、バインダーとしてポリエステル樹脂（ユニチカ（株）製、商品名エリテール）0.80 gを混合し、超音波分散機を用いて分散させて実施例1の透明導電性膜形成用塗料を得た。

この透明導電性塗料中でのATO微粉末の2次粒子径をレーザ回析法（大塚電子（株）製、PHOTON CORRELATOR LPA-3000）を用いて測定した。その結果を表2に示した。

この実施例1の透明導電性膜形成用塗料を、バーコータ（#7）によりポリエチレンテレフタレートフィルム上に室温下で塗布し、100℃の温度下で10分間乾燥して、透明導電性膜を形成した。

次いで、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値をそれぞれ次の方法又は装置により測定し、その結果を表2に示した。

全光線透過率：東京電色（株）製、HAZE METER MODEL TC-H3DPK

ヘーズ値 : 同上

表面抵抗値 : 三菱化学(株)製、Loresta I P

また、この透明導電性膜の膜構造を、電子顕微鏡を用いて観察したところ多数の網目状開口部が形成されていた。

(実施例2)

A T O微粉末、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、及びバインダーの配合量を、それぞれ2.40 g、12.00 g、2.00 g、3.60 gとした他は、実施例1に準じて、実施例2の透明導電性膜形成用塗料を得た。

この透明導電性塗料中でのA T O微粉末の2次粒子径を実施例1に準じて測定した。その結果を表2に示した。

この実施例2の透明導電性膜形成用塗料を用い、実施例1に準じて透明導電性膜を形成した。そして、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値を実施例1に準じて測定し、その結果を表2に示した。

また、この透明導電性膜の膜構造を、電子顕微鏡を用いて観察したところ多数の網目状開口部が形成されていた。

(実施例3)

メチルエチルケトン、及びシクロヘキサノンの配合量を、それぞれ13.00 g、6.00 gとした他は、実施例1に準じて、実施例3の透明導電性膜形成用塗料を得た。

この透明導電性塗料中でのA T O微粉末の2次粒子径を実施例1に準じて測定した。その結果を表2に示した。

この実施例3の透明導電性膜形成用塗料を用い、実施例1に準じて透明導電性膜を形成した。そして、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値を実施例1に準じて測定し、その結果を表2に示した。

また、この透明導電性膜の膜構造を、電子顕微鏡を用いて観察したところ多数の網目状開口部が形成されていた。

(比較例1)

溶剤として19.00 gのメチルエチルケトンのみを用いた他は、実施例1に準じて、比較例1の透明導電性膜形成用塗料を得た。この透明導電性塗料中での

A T O 微粉末の 2 次粒子径を実施例 1 に準じて測定した。その結果を表 2 に示した。

この比較例 1 の透明導電性膜形成用塗料を用い、実施例 1 に準じて透明導電性膜を形成した。そして、この透明導電性膜の全光線透過率、ヘーズ値、表面抵抗値を実施例 1 に準じて測定し、その結果を表 2 に示した。

この透明導電性膜の膜構造を電子顕微鏡を用いて観察したところ、網目状の開口部の形成は認められなかった。

(比較例 2)

溶剤として 19.00 g のシクロヘキサノンのみを用いた他は実施例 1 に準じて比較例 2 としての透明導電性膜形成用塗料の製造を試みたが、A T O の凝集体が生成して沈降し、塗料化することができなかった。

表 1

溶剤名	沸点 (°C)	2 次粒子径 (nm)	A T O の分散性
メチルエチルケトン	79.64	51	良好
ジアセトンアルコール	168.10	40	良好
シクロヘキサノン	155.65	—	不良 (沈降)
トルエン	110.63	—	不良 (沈降)

表 2

	2 次粒子径 (nm)	全光線透過率 (%)	ヘーズ値 (%)	表面抵抗値 (Ω/\square)
実施例 1	113	95.3	0.2	2.7×10^{10} ~ 6.5×10^{10}
実施例 2	133	87.1	0.4	3.8×10^8 ~ 5.7×10^8
実施例 3	130	92.8	0.3	1.1×10^{10} ~ 3.3×10^{10}
比較例 1	98	95.5	0.2	8.8×10^{12} ~ 22×10^{12}
比較例 2	—	—	—	—

(注) 実施例 1 ~ 3 にあっては、塗料中にバインダーが含有されているため、2 次粒子径が試験例における 2 次粒子径よりも大きくなっている。

産業上の利用可能性

本発明の請求項 1 に係る透明導電性膜形成用塗料では、1 次粒子径が 100 nm 以下の導電性酸化物微粉末と、前記導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを、少なくとも含有したことにより、少ない導電性成分の添加にも拘わらず優れた導電性を有し、しかも透明性にも優れた透明導電性膜を形成し得る透明導電性膜形成用塗料を得ることができる。

請求項 2 に係る透明導電性膜形成用塗料では、前記導電性酸化物微粉末が、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかであるから、優れた透明性および導電性を付与することができる。

請求項 3 に係る透明導電性膜形成用塗料では、前記導電性酸化物微粉末が、1 次粒子径が 1 ~ 10 nm、2 次粒子径が 20 ~ 150 nm であるから、透明性および導電性がともに優れた膜を得ることができる。

また、請求項 4 に係る透明導電性膜は、請求項 1 記載の透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された網目状開口部を有する透明導電層を少なくとも 1 層有することにより、少量の導電性成分であるにもかかわらず良好な導電性パスが形成され、網目状開口部により良好な透明性を得ることができる。

これにより、請求項 1 記載の透明導電性膜形成用塗料を、ガラス、プラスチック等の基材表面に塗布し、乾燥後、硬化させて、基材表面に透明導電性膜を形成させると、網目状開口部を有し、例えば全光線透過率 80 % 以上、ヘーズ値 0.5 % 以下の透明性と、表面抵抗値 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の導電性を有する優れた透明導電性膜を得ることができる。

したがって、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドガラス、計器のカバー材料、クリーンルームの床材・壁材、および半導体の包装材料等のように、静電気帯電防止効果や電磁波遮蔽効果を必要とする透明材料表面に有用な透明導電性膜を形成することができ、透明導電性膜の利用範囲を拡大することができる。

請求項 5 に係る透明導電性膜では、全光線透過率 80 % 以上、ヘーズ値 5 % 以下、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下であるから、高い導電性および高い透明性を合わせ持つ膜を得ることができる。

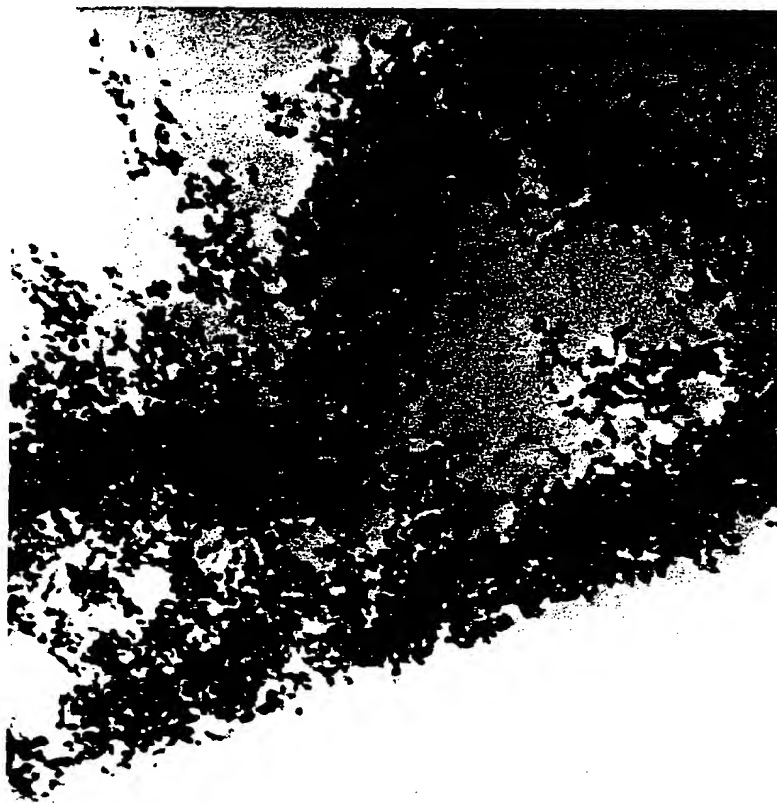
なお、本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。また、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

1. 1次粒子径が100nm以下の導電性酸化物微粉末と、該導電性酸化物微粉末の易分散性低沸点溶媒と、前記導電性酸化物微粉末の難分散性高沸点溶媒と、バインダーとを少なくとも含有することを特徴とする透明導電性膜形成用塗料。
2. 前記導電性酸化物微粉末は、酸化錫微粉末、アンチモンドープ酸化錫微粉末、酸化インジウム微粉末、錫ドープ酸化インジウム微粉末のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性膜形成用塗料。
3. 前記導電性酸化物微粉末は、1次粒子径が1～10nm、2次粒子径が20～150nmであることを特徴とする請求項1記載の透明導電性膜形成用塗料。
4. 請求項1記載の透明導電性膜形成用塗料を用いて形成された網目状開口部を有する透明導電層を少なくとも1層有することを特徴とする透明導電性膜。
5. 全光線透過率80%以上、ヘーズ値5%以下、表面抵抗 $9 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下であることを特徴とする請求項4記載の透明導電性膜。

1/1

図 1





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt.Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-218604, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99) & WO, 98/45734, A1 & EP, 1022587, A1 & JP, 11-6902, A & JP, 11-153703	1-5
X	JP, 9-221558, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 August, 1997 (26.08.97) (Family: none)	1-5
X	JP, 6-49394, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94) (Family: none)	1-5
X	JP, 5-331386, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93) (Family: none)	1-5
X	US, 5518810, A (Mitsubishi Materials Corporation), 21 May, 1996 (21.05.96) & JP, 7-70481, A & KR, 214428, A	1-5
X	JP, 8-102227, A (Mitsubishi Materials Corporation), 16 April, 1996 (16.04.96) (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2001 (10.01.01)Date of mailing of the international search report
06 February, 2001 (06.02.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application no.

PCT/JP00/07379

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Categ ry*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-143792, A (Mitsubishi Materials Corporation), 04 June, 1996 (04.06.96) (Family: none)	1-5
A	JP, 8-165147, A (Mitsubishi Materials Corporation), 25 June, 1996 (25.06.96) (Family: none)	1-5
	JP, 7-310033, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 November, 1995 (28.11.95) (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07379

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, C09D7/12, C09D5/24, G02B1/10, H01B5/14, H01J29/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-218604, A (富士写真フイルム株式会社) 10. 8月. 1999 (10. 08. 99) &W0, 98/45734, A1 &EP, 1022587, A1 &JP, 11-6902, A &JP11-153703	1-5
X	JP, 9-221558, A (積水化学工業株式会社) 26. 8月. 1997 (26. 08. 97) (ファミリーなし)	1-5
X	JP, 6-49394, A (積水化学工業株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 01. 01

国際調査報告の発送日

06. 02. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 健司

4 V

7915

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 5-331386, A (積水化学工業株式会社) 14. 12月. 1993 (14. 12. 93) (ファミリーなし)	1 - 5
X	US, 5518810, A (Mitsubishi Materials Corporation) 21. May. 1996 (21. 05. 96) & JP, 7-70481, A & KR, 214428, A	1 - 5
X	JP, 8-102227, A (三菱マテリアル株式会社) 16. 4月. 1996 (16. 04. 96) (ファミリーなし)	1 - 5
X	JP, 8-143792, A (三菱マテリアル株式会社) 4. 6月. 1996 (04. 06. 96) (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP, 8-165147, A (三菱マテリアル株式会社) 25. 6月. 1996 (25. 06. 96) (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP, 7-310033, A (積水化学工業株式会社) 28. 11月. 1995 (28. 11. 95) (ファミリーなし)	1 - 5

